

Über phosphororganische Verbindungen

Verkürzte Fassung der INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

THEODOR WEIL
aus Frankreich

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG.
1953



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über phosphororganische Verbindungen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

VON

THEODOR WEIL

aus Frankreich

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG.

1953

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Erlenmeyer und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 3. März 1953.

Prof. Dr. P. Huber.
Dekan.

Herrn *Theodor Weil* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 3. März 1953 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. März 1953 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über phosphororganische Verbindungen

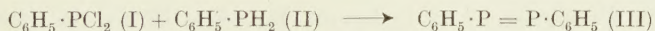
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Über Phosphobenzol

Im Zusammenhang mit strukturehemischen Untersuchungen interessierten wir uns für die Eigenschaften des Phosphobenzols (III), das *H. Köhler & A. Michaelis*¹⁾ 1877 auf folgendem Wege erhalten hatten:



Das Phenylphosphin (II) wurde von diesen Autoren aus Dichlorphenylphosphin (I) durch Verseifung zu phenylphosphiniger Säure und Disproportionierung der letzteren dargestellt²⁾, wobei aus 3 Mol Dichlorphenylphosphin höchstens 1 Mol Phenylphosphin erhalten werden kann. Es gelang nicht, Dichlorphenylphosphin direkt zu Phenylphosphin zu reduzieren³⁾.

¹⁾ B. 10, 807 (1877).

²⁾ Vgl. *A. Michaelis*, B. 7, 6 (1874); A. 181, 265 (1876); *H. Köhler & A. Michaelis*, loc. cit.; *H. Lecoq*, Bl. Soc. chim. Belg. 42, 199 (1933).

³⁾ *A. Michaelis*, B. 7, 6 (1874).

Wir konnten Dichlorphenylphosphin¹⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid²⁾ direkt und in guter Ausbeute zu Phenylphosphin reduzieren. Dieses Phenylphosphin setzten wir, den Angaben von *Köhler & Michaelis*³⁾ folgend, mit Dichlorphenylphosphin um. Während jedoch diese Autoren das hierbei entstehende Phosphobenzol als schwach gelbes Pulver beschreiben, erhielten wir diese Verbindung in Form farbloser Kristalle; Smp. (*Kofler-Block*) ca. 171° (Sintern ab 159°); im geschlossenen Röhrchen Smp. 193°⁴⁾. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Campher ergab den der monomeren Form entsprechenden Wert. Das UV.-Spektrum, in CHCl_3 aufgenommen, ist in Fig. 1 wiedergegeben⁵⁾.

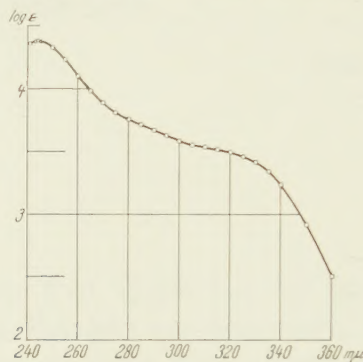


Fig. 1.
UV.-Absorption von Phosphobenzol in Chloroform.

Phenylphosphin (II). In einen trockenen 250 cm³-Vierhalskolben mit Rührer, Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr und Chlorealciumrohr gibt man 0,2 g LiAlH_4 und destilliert 50 cm³ Äther über CaH_2 durch den Rückflusskühler direkt in den Kolben. Alle Operationen müssen im N_2 -Strom ausgeführt werden. Dann ersetzt man einerseits das CaCl_2 -Rohr durch einen Tropftrichter, verschliesst andererseits den Kühler mit einem CaCl_2 -Rohr und lässt langsam unter Eiskühlung 1,6 g Dichlorphenylphosphin (I) in 30 cm³ abs. Äther zutropfen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion erwärmt man noch einige Zeit. Man fügt nun HCl (1:1) bis zur Beendigung der H_2 -Entwicklung hinzu, versetzt mit 50 cm³ Äther, gibt das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter, trennt die wässrige Lösung ab und schüttelt noch zweimal mit je 50 cm³ Äther aus. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther wird abdestilliert.

¹⁾ Dargestellt nach *B. Buchner & L. B. Lockhart*, *Am. Soc.* **73**, 755 (1951).

²⁾ Die Reduktion kann auch mit Lithiumhydrid ausgeführt werden.

³⁾ *Loc. cit.*

⁴⁾ *Köhler & Michaelis*, *loc. cit.*, geben als Smp. 149–150° an; die Unterschiede in Farbe und Smp. dürften auf die grössere Reinheit der von uns verwendeten Ausgangsmaterialien zurückzuführen sein. — Auch das ursprünglich ebenfalls als gelb beschriebene, mit dem Phosphobenzol isostere Arsenobenzol erwies sich als farblose Substanz, vgl. *D. R. Lyon & F. G. Mann*, *Soc.* **1945**, 30. — Über Stibiobenzol finden sich nur wenige Literaturangaben: *DRP.* 268451, *C.* **1914** I, 309; *H. Schmidt*, *A.* **421**, 221 (1920); *H. Lecoq*, *J. pharm. Belg.* **19**, 133 (1937); *C.* **1937** II, 2987. — Bismutobenzol ist noch unbekannt. — Über asymmetrische Verbindungen dieser Reihe und ihre Disproportionierung vgl. *W. Steinkopf & H. Dudek*, *B.* **62**, 2494 (1929).

⁵⁾ Über die Absorptionskurven des Azobenzols und des Arsenobenzols vgl. *J. Eisenbrand*, *Arch. Pharm.* **269**, 683 (1931).

Phosphobenzol (III). Das rohe Phenylphosphin (0,37 g; 37% d.Th.) wird mit der äquivalenten Menge Phenyldichlorphosphin versetzt und die Reaktionsmasse wird nach *Köhler & Michaelis*¹⁾ aufgearbeitet. Man erhält so das Phosphobenzol (III) in farblosen, in Dioxan, Tetrahydro-furan, Chloroform, CS₂, heissem Benzol und Campher löslichen, in Alkohol und Äther unlöslichen Kristallen vom Smp. (*Kofler*-Block) ca. 171° (Sintern ab 159°); Smp. in geschlossenem Röhrchen 193°.

5,320 mg Subst. gaben 13,00 mg CO₂ und 2,25 mg H₂O

3,200 mg Subst. gaben 62,7 mg Phosphorammoniummolybdat

C₁₂H₁₀P₂ Ber. C 66,67 H 4,66 P 28,66% Mol.-Gew. 216

Gef. „ 66,68 „ 4,73 „ 28,46% „ 198²⁾

Die Mikroanalysen verdanken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel); das UV.-Spektrum, aufgenommen von Dr. P. Zoller mit einem *Beckman*-Quarz-Spektrophotometer, Mod. DU, verdanken wir der organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel.

Zusammenfassung.

Phenylphosphin wurde durch Reduktion von Dichlorphenylphosphin mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt. Das daraus gewonnene Phosphobenzol erwies sich — im Gegensatz zu den Literaturangaben — als farblose, kristalline Substanz.

1) Loc. cit.

2) In Campher bestimmt.

Über Aryl-dichlorphosphine

Im folgenden berichten wir über eine neue Methode zur Darstellung von Aryl-dichlorphosphinen¹⁾. Verbindungen von diesem Typus wurden bisher in der Hauptsache nach zwei allgemein anwendbaren Methoden dargestellt²⁾:



Die nach Methode 1 gewonnenen Produkte sind nur unter grossen Verlusten zu reinigen. Bei den nach Methode 2 dargestellten Verbindungen ist die Stellung der $-\text{PCl}_2$ -Gruppe, sofern Isomere möglich sind, nicht sichergestellt. Wir suchten daher nach einer einfachen Methode, die es gestattet, Aryl-dichlorphosphine von definierter Struktur in guter Ausbeute darzustellen.

Vor einiger Zeit beschrieb nun *R. B. Fox*³⁾ eine Methode zur Gewinnung von aliphatischen Dichlorphosphinen durch Umsetzung von Dialkylcadmium-Verbindungen mit PCl_3 :



Wir versuchten, diese Darstellungsmethode am Beispiel des Brombenzols auf die aromatische Reihe zu übertragen. Die Ausbeuten waren jedoch trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen⁴⁾ so gering, dass diese Methode für präparative Zwecke nicht brauchbar ist.

Es lag nun nahe, an Stelle der Cd-Verbindungen die in anderen Fällen reaktionsfähigeren Zn-Verbindungen zu verwenden. Lässt man auf 1 Mol Phenylmagnesiumbromid 1 Mol ZnCl_2 einwirken, so bildet

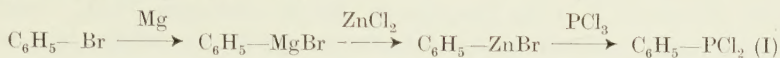
¹⁾ Vgl. *Th. Weil, B. Prijs & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **35**, 616 (1952).

²⁾ Vgl. *G. M. Kosolapoff*, *Organophosphorus Compounds*, J. Wiley Inc., New York 1950.

³⁾ *Am. Soc.* **72**, 4147 (1950).

⁴⁾ Die direkte Umsetzung von *Grignard*-Verbindungen mit PCl_3 führt zu Verbindungen vom Typus R_3P , vgl. *G. M. Kosolapoff*, loc. cit.; wir versuchten nun u.a., die Bildung von tertiärem Phosphin zugunsten des primären zurückzudrängen, indem wir bei der Darstellung der *Grignard*-Verbindung der Reaktionslösung von vornherein einen Überschuss von PCl_3 zusetzten. Überraschenderweise mussten wir feststellen, dass unter diesen Bedingungen die *Grignard*-Reaktion überhaupt nicht in Gang gebracht werden kann. Dies ist um so bemerkenswerter, als Mg durch PCl_3 so aktiviert wird, dass es bereits mit kaltem H_2O Wasserstoff entwickelt.

sich Phenylzinkhalogenid¹⁾, das alsdann mit PCl_3 zu Phenyl-dichlorphosphin (I) umgesetzt wird.



So erhielten wir, ausgehend von Brombenzol, Phenyl-dichlorphosphin (I) in einer Ausbeute von über 30 % d. Th. Die Möglichkeit, substituierte Aryl-dichlorphosphine mit definierter Struktur auf diesem Wege zu gewinnen, konnten wir durch eine analoge Umsetzung von p-Bromtoluol zu p-Tolyl-dichlorphosphin (Ausbeute ca. 20 % d. Th.) sicherstellen.

Phenyl-dichlorphosphin (I). Das benötigte Phenyl-zinkhalogenid wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *R. K. Summerbell & L. N. Bauer*²⁾ bereitet. In einem 500 cm³-Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Tropftrichter und Gaszuleitungsrohr bereitet man die *Grignard*-Verbindung aus 30 g Brombenzol und 4,6 g Magnesium in ca. 300 cm³ Äther. Unter Eiskühlung, Einleiten von trockenem Stickstoff und starkem Rühren lässt man nun langsam eine Lösung von 26,1 g frisch geschmolzenem ZnCl_2 in 80 cm³ Äther zutropfen, wobei ein grauer, voluminöser Niederschlag entsteht.

Man rührt noch 15 Min. bei Zimmertemperatur, ersetzt dann den Tropftrichter durch ein weites Glasrohr, das bis fast auf den Boden des Kolbens reicht, und verbindet dieses durch ein kurzes Stück Gummischlauch mit einem Eintropfrohr, welches sich an einem 1-l-Dreihalskolben befindet. Dieser mit Kühler und Rührer versehene Kolben enthält eine zum Sieden erwärmte Lösung von 50 cm³ PCl_3 in 100 cm³ Äther.

Durch zeitweiliges Verschliessen des Kühlers unter Verstärken des N_2 -Stroms presst man nun den gesamten Inhalt des Vierhalskolbens unter ständigem Rühren samt dem entstandenen Niederschlag allmählich in die ebenfalls stark gerührte PCl_3 -Lösung. Die Kolbenwand befreit man von anhaftenden Niederschlagsteilen zweckmässig durch kurzes Erwärmen unter starkem Turbinieren. Man spült den Vierhalskolben noch zweimal mit Äther nach und erwärmt dann das Reaktionsgemisch noch 1 Std. unter weiterem Rühren am Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird rasch abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Das vom Äther befreite Filtrat wird im N_2 -Strom fraktioniert, wobei man 11,1 g (32,5 % d. Th.) Phenyl-dichlorphosphin (I) vom Sdp. 99,5°/11 mm (korr.) erhält. $n_D^{20} = 1,600$ ³⁾; Piperidid, Smp. 76°⁴⁾.

p-Tolyldichlorphosphin vom Sdp. 116,5°/11 mm (korr.), Smp. 24°, gewinnt man analog aus 32,7 g p-Bromtoluol. Ausbeute 8,3 g (22,6 % d. Th.). $n_D^{20} = 1,591$; Piperidid, Smp. 85°⁴⁾.

SUMMARY.

The reaction of aryl zinc halogenides with phosphorous trichloride gives reasonable yields of aryldichlorophosphines.

¹⁾ Vgl. z. B. *Krause-v. Grosse*, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Bornträger, Berlin 1937, S. 65. Verbindungen vom Typus R_2Zn , die auf anderem Wege gewonnen werden können, ergeben beim Umsatz mit PCl_3 tertiäre Phosphine, vgl. *G. M. Kosolapoff*, loc. cit.

²⁾ Am. Soc. **58**, 759 (1936).

³⁾ *B. Buchner & L. B. Lockhardt*, Am. Soc. **73**, 755 (1951).

⁴⁾ Vgl. *A. Michaelis*, B. **31**, 1037 (1898).

Über die Reduktion der phenylphosphinigen Säure mit Lithiumaluminiumhydrid

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung von aromatischen Phosphinen durch Reduktion der entsprechenden Dichlorphosphine mit Lithiumaluminiumhydrid¹⁾. So entstand aus Dichlorphenylphosphin bei dieser Reaktion Phenylphosphin. Da die aromatischen Dichlorphosphine in vielen Fällen schwer zu isolieren sind und ihre Hydrolysenprodukte, die Arylphosphinigen Säuren, besser gefasst werden können, suchten wir nach einer Methode, um ausgehend von letzteren zu Arylphosphinen zu gelangen.

Es zeigte sich nun, dass LiAlH_4 , welches C—OH-Bindungen nur in speziellen Fällen anzugreifen vermag²⁾, phenylphosphinige Säure (I) zu Phenylphosphin (II) reduziert; in einem ersten Versuch erhielten wir dieses in einer Ausbeute von 13 % d. Th.



In der Reihe der phosphor-organischen Verbindungen finden sich noch Beispiele für ähnliche Reduktionen mit LiAlH_4 . So lässt sich nach *L. D. Freedman & G. O. Doak*³⁾ das Dichlorid der Phenylphosphonsäure (III) ebenfalls zu Phenylphosphin (II) reduzieren.

*F. Karrer & E. Jucker*⁴⁾ beobachteten das Auftreten von PH_3 bei der Reduktion von Phosphorsäureestern.

Zu Vergleichszwecken untersuchten wir noch das Verhalten der der phenylphosphinigen Säure entsprechenden Stickstoffverbindung, des Nitrosobenzols, bei der Reduktion mit LiAlH_4 . Wie wir fanden, entsteht hierbei Azobenzol⁵⁾, so dass in der N-Reihe der Verlauf der Reaktion ein anderer ist als in der P-Reihe.

Die für unsere Versuche benötigte phenylphosphinige Säure gewannen wir nach *A. Michaelis & J. Ananoff*⁶⁾ durch Hydrolyse

¹⁾ *Th. Weil, B. Prijs & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **35**, 617 (1952); vgl. auch *R. J. Horvat & A. Furst*, *Am. Soc.* **74**, 562 (1952).

²⁾ Vgl. die Zusammenfassung von *U. Solms*, *Chimia* **5**, 25 (1951).

³⁾ *Am. Soc.* **74**, 3414 (1952). — Die Reduktion der Arylphosphonsäuren selbst mit LiAlH_4 führt jedoch, wie wir am Beispiel der p-Tolylphosphonsäure fanden, auch nicht in Spuren zum entsprechenden Phosphin.

⁴⁾ *Helv.* **35**, 1586 (1952).

⁵⁾ Auch aus Nitrobenzol entsteht bei der Reduktion mit LiAlH_4 Azobenzol, vgl. *U. Solms*, l. c.

⁶⁾ *B.* **7**, 1688 (1874); vgl. auch *A. Michaelis*, *A.* **181**, 303 (1876).

von Dichlorphenylphosphin. Nach sorgfältiger Reinigung zeigte sie den Smp. $81-82^{\circ}$, während *Michaelis & Ananoff*¹⁾ sowie *W. M. Pletz*²⁾ 70° bzw. 70.5° angeben. *G. M. Kosolapoff & J. S. Powell*³⁾, die die Säure auf anderem Wege synthetisierten, fanden den Smp. 86° . Fig. 1 zeigt die UV.-Absorptionskurve⁴⁾ der phenylphosphinigen Säure in (Chloroform⁵⁾).



Fig. 1.
—P(OH)₂ in Chloroform.

Phenylphosphinige Säure (I). Reines Phenyldichlorphosphin wurde langsam unter guter Kühlung mit Eis zu einem grossen Überschuss Wasser getropft. Sodann wurde einige Zeit gekocht, heiss filtriert und die Lösung am Vakuum eingedampft, bis sich ein Öl ausschied. Beim Abkühlen kristallisierte die Säure aus. Zur Analyse wurde sie mehrfach aus Wasser und dann aus Benzol umkristallisiert. Smp. $81-82^{\circ}$.

4,492 mg Subst. gaben 8,31 mg CO₂ und 1,93 mg H₂O

C₆H₅O₂P Ber. C 50,70 H 4,96% Gef. C 50,49 H 4,81%

Phenylphosphin (II). 3 g phenylphosphinige Säure (I) wurden mit 0,8 g LiAlH₄ in 150 cm³ absolutem Äther 1 Std. am Rückfluss unter Rühren in N₂-Atmosphäre erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde rasch durch eine Glasfilternutsche filtriert und mit Äther nachgewaschen. Das vom Äther befreite Filtrat wurde im N₂-Strom unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei bei ca. 160° 0,30 g (13% d. Th.) des charakteristisch riechenden Phenylphosphins übergingen⁶⁾.

Reduktion von Nitrosobenzol. Eine Suspension von 0,6 g Nitrosobenzol in Äther wurde langsam zu 0,2 g LiAlH₄ in 100 cm³ Äther getropft. Die Lösung verfärbte sich sofort braun, und die frei werdende Wärme genügte, um den Äther im Sieden zu

¹⁾ B. **7**, 1688 (1874); vgl. auch *A. Michaelis*, A. **181**, 303 (1876).

²⁾ Ž. obšč. Chim. **7**, 84 (1937); C. **1938** I, 4594.

³⁾ Soc. **1950**, 3535; Am. Soc. **72**, 4291 (1950).

⁴⁾ Aufgenommen an der organisch-chemischen Anstalt von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer, Modell DU.

⁵⁾ Vgl. auch *H. H. Jaffé & L. D. Freedman*, Am. Soc. **74**, 1069 (1952).

⁶⁾ *R. J. Horvat & A. Furst*, l. c., geben $160-161^{\circ}$ an, *L. D. Freedman & G. O. Doak*, l. c., $154-157^{\circ}$.

halten. Nach weiterem Erwärmen während 1 Std. wurde 10 cm³ Wasser zugesetzt, filtriert, die Ätherschicht abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Es blieben ca. 350 mg orangerote Kristalle zurück, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 66–67° schmolzen; Misch-Smp. mit Azobenzol ebenso.

Die Mikroanalyse verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA-Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

SUMMARY.

Phenylphosphine was obtained from benzenephosphonous acid by reduction with LiAlH₄.

Curriculum vitae.

Am 22. August 1927 wurde ich, *Theodor Weil*, französischer Staatsangehöriger, in Basel geboren als Sohn von Dr. phil. Arthur Weil, Rabbiner der israelitischen Gemeinde Basel, und seiner Frau Gabrielle geb. Brunschwig.

1934 trat ich in die Primarschule ein. Im Schuljahr 1938/39 besuchte ich die Realschule, um dann 1939 ins Realgymnasium einzutreten. Nachdem ich 1947 die Matura bestanden hatte, immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und widmete mich dem Studium der Chemie.

Während vier Semestern besuchte ich das anorganisch-chemische Praktikum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer. Nachdem ich während eines Semesters die Nebenfachpraktika für Fortgeschrittene in physikalischer Chemie bei Prof. W. Kuhn und in Physik bei Prof. P. Huber besucht hatte, begann ich im Wintersemester 1949/50 mit dem organisch-chemischen Praktikum bei Prof. T. Reichstein. Nach drei Semestern bestand ich das Vorexamen in organischer Chemie und begann anschliessend daran im Sommersemester 1951 bei Prof. H. Erlenmeyer die vorliegende Dissertation.

Die Nebenfachexamina in physikalischer Chemie und in Physik legte ich im Jahre 1949 ab, dasjenige in Mathematik 1950.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: R. Bächtold, M. Brenner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, M. Fierz, R. Flatt, J. Fleckenstein, C. Grob, F. Grün, P. Huber, H. Kuhn, W. Kuhn, E. Mahler, H. Mohler, A. Ostrowski, A. Portmann, T. Reichstein, E. Schlittler, A. Speiser, R. Wizinger.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken. Meinen besonderen Dank spreche ich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Erlenmeyer, für seine wertvollen Ratschläge und sein mir entgegengebrachtes Wohlwollen aus.

